

11 201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**EFFECTO DEL NIOBIO Y EL NITROGENO
EN UN ACERO HSLA.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE;
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

OSVALDO FLORES CEDILLO

FALLA DE OPIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

	Página
INTRODUCCION.	1
CAPITULO I. Aceros microaleados.	4
Propiedades.	6
Efecto de los elementos aleantes.	7
Usos.	10
CAPITULO II. El niobio.	12
Introducción.	12
Historia.	13
Propiedades.	13
Localización.	15
Explotación.	16
Usos.	19
El niobio como microaleante.	21
Nitruros y carburos de niobio.	23
CAPITULO III. Efecto del nitrógeno en un acero microaleado con niobio.	27
Manufactura del acero.	27
Estudio comparativo del efecto del nitrógeno sobre la microestructura y la s propiedades mecánicas de dos aceros microaleados con niobio.	28
Procedimiento experimental.	28
Resultados.	29

CAPITULO IV. Precipitados de niobio en un acero microaleado con alto nitrógeno.	34
Procedimiento experimental.	34
Resultados.	35
CAPITULO V. Cinética de disolución y/o crecimiento de carbonitruros de Niobio en un acero HSLA.	41
Procedimiento experimental.	41
Resultados.	42
Experimento de verificación.	44
i) Procedimiento experimental.	45
ii) Resultados.	46
CONCLUSIONES.	47
APENDICE DE FIGURAS.	49
BIBLIOGRAFIA.	70

INTRODUCCION.

Los aceros microaleados han tenido un gran desarrollo en los últimos 20 años, propiciado por la demanda de las industrias de la construcción, la energía y la transportación.^{1,2} Son aceros con mejores propiedades mecánicas y un costo similar al de los aceros al carbono-manganeso.

Las propiedades de los aceros microaleados dependen de la presencia de pequeñas cantidades de niobio, vanadio, titanio, y otros elementos, los cuales, por precipitación en forma de carbonitruros, proporcionan endurecimiento e inhibición de crecimiento de grano.^{3,4,5,6}

El control de la disolución de los carbonitruros de niobio en el acero durante el calentamiento y su precipitación durante el proceso de laminación y enfriamiento es vital por la fuerte influencia de estos fenómenos en la propiedades mecánicas resultantes en los aceros microaleados.^{4,7}

Recientemente los aceros microaleados han sido propuestos para la fabricación de barras de refuerzo por especialistas en ingeniería de refuerzo de concreto, para ser utilizada en la construcción de estructuras dúctiles sísmo-resistentes.^{8,9}

Durante los años sesentas y setentas la industria siderúrgica mexicana sufrió una transformación. Los aceros de grado estructural (con límite elástico mínimo de 28 kgf/mm²) fueron sustituidos por los aceros de alta resistencia (grado 42 kgf/mm²). Antes de los sismos de 1985 en la ciudad de México las normas mexicanas impuestas a los aceros de alta resistencia no consideraban el compromiso de la soldabilidad con la resistencia a la tracción del acero.¹⁰ Las normas mexicanas relacionadas con fabricación de barras de refuerzo y su empleo en construcciones sufren un cambio después de los sismos de 1985. Se establece una norma oficial (B-457) para una nueva barra de refuerzo con alta ductilidad y grado soldable. La nueva barra de refuerzo es fabricada con acero microaleado con niobio que combina: a) Un régimen elástico seguido de un esfuerzo de cedencia definido y acotado, b) amplia deformación a esfuerzo constante, seguida de un régimen de endurecimiento por deformación que previene la inhomogeneidad temprana del flujo, c) gran alargamiento antes de la fractura y d) óptima soldabilidad.

El presente estudio muestra las observaciones realizadas en una fusión experimental de acero microaleado con niobio para la fabricación de barras de refuerzo. El proceso de fabricación es una secuencia de alto horno, BOF, metalurgia en horno-olla, colada continua y laminación en caliente. Durante el tratamiento en el horno-olla se realizan las adiciones de los microaleantes, empleando una lanza de nitrógeno para agitar y homogenizar el baño metálico.

El nitrógeno empleado para agitar y homogenizar el baño suele tener un efecto residual, que puede ser crítico durante la fabricación de los aceros microaleados. El nitrógeno puede reaccionar con el niobio durante el proceso de colada continua para formar grandes precipitados cúbicos a temperaturas superiores a los 1300 °C.^{11,12} Estas partículas no son disueltas durante el tratamiento de recalentamiento a 1150 °C previo a la laminación.¹³ La formación de los grandes precipitados cúbicos reduce el potencial del niobio para permanecer en solución sólida, inhibiendo así su potencialidad para la formación de los precipitados coherentes de niobio durante o después del proceso de laminación en caliente. Estos precipitados coherentes actúan como refinadores de grano y como endurecedores por precipitación.^{14,15} La disolución de los grandes precipitados cúbicos de niobio permitiría recuperar el efecto microaleante del niobio como refinador de grano y endurecedor por precipitación, mejorando las propiedades mecánicas del acero.

CAPITULO I. ACEROS MICROALEADOS.

Los aceros microaleados tienen una composición química similar a los aceros al carbono. Contienen además elementos aleantes desde 300 hasta 1000 ppm que son las responsables de incrementar la resistencia, la tenacidad y la formabilidad. Como se fabrican con bajos contenidos de carbono su soldabilidad es buena.^{2,4,16}

La soldabilidad del acero usualmente se presenta en el mapa de carbono-carbono equivalente, figura 1. Según el criterio del Comité Europeo del Concreto,¹⁷ en el mapa se distinguen tres zonas. En la zona A se ubican los aceros de medio y alto carbono, que no se recomiendan para soldar con arco eléctrico. En el caso de barras torcidas en frío la soldabilidad está limitada por el reblandecimiento del material al calentarse. Los materiales ubicados en la zona B son recomendados para soldadura, siempre que se tomen las precauciones de precalentar y controlar el enfriamiento del material. En la zona C se ubican los aceros con óptima soldabilidad. El acero microaleado con niobio que se emplea para fabricar aceros de refuerzo se ubica dentro de esta zona.

Los aceros microaleados se pueden ubicar en una situación intermedia entre los aceros al carbono y los aceros aleados tradicionales, ya que su composición química incluye sólo pequeños porcentajes de elementos de aleación, tales como Ni, V,

Ti, Nb, etc. El proceso de fabricación requiere de un control cuidadoso de los elementos residuales y de los tratamientos termomecánicos, para hacer un uso eficiente de las adiciones de microaleantes de niobio, vanadio y titanio.

El origen de los aceros HSLA es generalmente atribuido a Williams, quien en 1900 mejoró la resistencia a la corrosión del acero mediante la adición de 0.15-0.30 %Cu.¹ En 1933 es introducido al mercado el acero COR-TEN¹⁸ que posee una buena resistencia a la corrosión y que en su composición incluye cobre y fósforo.

Paralelamente al desarrollo de los aceros resistentes a la corrosión, se desarrollan aceros con mejores propiedades mecánicas empleando elementos como: manganeso, silicio, cromo y molibdeno.

El primer elemento microaleante usado extensamente fue el vanadio, que se empleó hasta los años cincuenta. El niobio cobró importancia posteriormente porque es más barato que el vanadio. El primer acero microaleado con niobio fue puesto en el mercado en 1958.¹⁹

Durante el periodo anterior a la segunda guerra mundial se dio poca importancia a la soldabilidad, a la formabilidad y a la resistencia a la fractura frágil del acero.² Después de la segunda guerra mundial fue introducida la soldadura por arco

eléctrico,² y generó la necesidad de mejorar la soldabilidad de los aceros. Las mejoras en la soldabilidad y la resistencia a la fractura frágil resultaron en la producción de aceros con una baja temperatura de transición frágil-dúctil, que son empleados en oleoductos en el Artico desde 1970.¹

Propiedades

Los aceros microaleados se caracterizan por algunas propiedades que los diferencian notoriamente de los aceros al carbono clásicos, y que han conducido a su creciente uso en sustitución de estos.

Los requerimientos que han propiciado el desarrollo de los aceros microaleados son:

- Resistencia a la fluencia mas alta, capacidad de cargas mas grandes para secciones mas pequeñas y elevado limite de fluencia.
- Un alto grado de soldabilidad, por su bajo carbono equivalente.
- Alta resistencia, baja temperatura de transición frágil-dúctil.
- Buen comportamiento en el trabajado en frio, así como una buena ductilidad y resistencia a la fractura en secciones pequeñas.
- En algunos casos buena resistencia a la corrosión

atmosférica.

- Bajo costo de producción, ligeramente mayor al de los aceros al carbono.

Algunas de estas propiedades se contraponen en los aceros al carbono, por ejemplo, al aumentar la resistencia disminuye la ductilidad y la soldabilidad.²⁰ Para lograr las mejoras en las propiedades se ha disminuido progresivamente el contenido de carbono y la resistencia se ha compensado con microaleantes. La resistencia a la tensión es proporcionada por refinamiento de grano de la ferrita, producido por adiciones de elementos microaleantes tales como: Al, V, Nb, Ti, etc, en combinación de varios tratamientos termomecánicos.² Estos procedimientos han hecho posible mejorar la resistencia a la fractura por hidrógeno y por corrosión, mejorar la soldabilidad sin sacrificar la resistencia del material o la tenacidad a baja temperatura.

Efecto de los elementos aleantes

Los elementos aleantes introducidos deliberadamente pueden servir a dos propósitos^{15,21}:

i) Incrementar la resistencia mediante solución sólida o por endurecimiento por precipitación.

ii) Controlar la microestructura mediante la modificación de la cinética de nucleación y crecimiento de la ferrita

proeutectoide. La influencia individual de cada elemento sobre la microestructura y propiedades mecánicas es, sin embargo, muy difícil de predecir por el número de factores involucrados.

Algunos elementos como Cu, Ni, Cr y Mo pueden estar presentes a niveles residuales, como resultado de adiciones deliberadas con el fin de ejercer un control sobre la descomposición de la austenita y de la cinética de recristalización.^{1,2}

Las adiciones de microaleantes (Nb, V, Ti, etc.) a los aceros al carbón tienen dos efectos que dependen de su precipitación como carburos, nitruros o carbonitruros.^{1,22} Cuando los precipitados se forman en la austenita durante el laminado en caliente, la recristalización es inhibida, permitiendo controlar la laminación para obtener un producto de grano fino con mejor resistencia y tenacidad. Sin embargo la precipitación de carbonitruros ocasiona un deterioro en la tenacidad, particularmente si la transformación de la austenita ocurre a alta temperatura.

El niobio y el vanadio algunas veces son usados en combinación en los aceros microaleados. El niobio es usado para elevar la temperatura de recristalización y el vanadio para lograr endurecimiento por precipitación. En algunos casos el nitrógeno es agregado para incrementar el endurecimiento por precipitación.^{1,23}

Hay un amplio rango de temperaturas en que el acero puede ser deformado en caliente produciendo una austenita altamente deformada. La cantidad óptima de niobio que inhibe la recristalización entre pasadas es de alrededor de 0.02 %Nb.⁴ El titanio, zirconio y el vanadio no son tan efectivos como el niobio en producir aumento en la temperatura de recristalización. La temperatura de transición frágil-dúctil es aumentada por la precipitación de Nb(C,N); figura 2.4.5

Los elementos aleantes que son particularmente útiles para impartir la templabilidad requerida para producir una estructura acicular son: el manganeso, molibdeno, niobio y boro.

Las adiciones de fósforo mejoran la resistencia, pero, este aumento es acompañado por un decremento en la ductilidad. La adición de níquel aumenta la resistencia a la corrosión atmosférica y mejora moderadamente la resistencia a la tracción.

El uso del molibdeno en los aceros microaleados es moderado por su fuerte efecto en la templabilidad, puede producir un producto de reacción que sea nocivo para la tenacidad.

Los efectos de otros elementos aleantes y microaleantes se pueden resumir como¹⁸:

Carbono.- Al aumentar el porcentaje de carbono el límite elástico y la resistencia a la tracción se incrementan,

disminuyendo a contenidos de 0.9 % C ; la ductilidad y la soldabilidad son afectadas por él.

Manganeso.- Al aumentar el contenido de manganeso, el límite elástico y la resistencia a la tracción aumentan, reduciéndose la ductilidad y la soldabilidad. En los aceros al carbono el manganeso suele ser inferior a 1.5%.

Silicio.- Efecto similar al manganeso, el contenido es inferior a 0.5%.

La optimización de la tenacidad y de la ductilidad en los aceros microaleados es una consideración importante. Los factores a ser considerados en esta optimización son el uso de bajos contenidos de carbono, alta limpieza en los procesos de fabricación del acero (desgasificación en la olla, atmósfera protectora durante las coladas, etc.), uso de bajos contenidos de azufre y/o control de forma de inclusiones para minimizar la anisotropía de las propiedades.

Usos

La aplicación de los aceros microaleados depende de los requerimientos de reducción de área, resistencia a la corrosión, soldabilidad, etc. Los aceros microaleados son utilizados en la construcción de puentes y edificios, barcos, tubos y ductos, perfiles para estructuras, industria automotriz,²⁴ etc. Donde

se puede obtener una mayor resistencia sin un gran aumento en el peso y mantener la misma resistencia con la reducción de peso, particularmente necesario en la construcción de vehículos donde la optimización del uso de combustible es necesario.²⁵

CAPITULO II. EL NIOBIO.

Introducción

El niobio es empleado por diversas industrias como son la industria siderúrgica, la industria química, ingeniería nuclear, la industria de los superconductores, entre otros. La metalurgia del niobio en el acero ha recibido mucha atención.^{26,27,28,29,30,31} En particular el control de la disolución y la precipitación de los carburos, nitruros y/o carbonitruros de niobio es de importancia para la manufactura de los aceros microaleados.

El niobio actúa como refinador de grano de la austenita. Durante la laminación el niobio retarda la recuperación y recristalización, que son la base de los procesos termomecánicos. Los tratamientos termomecánicos son críticos para la mayoría de los aceros microaleados; no es posible obtener las propiedades mecánicas deseadas solo por la composición química.

El niobio es un ingrediente clave en muchos de los aceros microaleados y también se ha identificado como el elemento mas efectivo como refinador de grano para productos laminados en caliente.⁴

Historia

En 1801 el químico inglés Hatchett estudiando unas muestras de mineral procedentes de Connecticut, U.S.A; llegó a la conclusión de que contenían un nuevo elemento metálico, que denominó columbio, por proceder de América. Su descubrimiento fue poco difundido y rápidamente olvidado, aunque la denominación columbio aún persiste en los Estados Unidos. Años después el sueco A.G. Ekeberg descubrió el elemento N^o. 73, el tantalio, surgió la discusión acerca de si se trataba o no del metal mencionado por Hatchett. En el año de 1844 el alemán H. Rose separó de minerales tantalíferos este elemento, al que llamó niobio (por Niobe, hija de Tántalo en la mitología griega). En 1950 se resolvió a nivel internacional emplear este nombre y el símbolo Nb. El uso del niobio en los aceros de bajo carbono es un desarrollo posterior al empleo del vanadio. Fue hasta el final de los 50's cuando se inicia su utilización industrial como microaleante.

Propiedades

El niobio, como el vanadio, no sufre transiciones de fase de temperatura ambiente a temperatura de fusión, es de color gris-acero, dúctil, es un metal refractario, su temperatura de fusión es mayor a la del molibdeno. El metal no es atacado por la mayoría de los gases abajo de los 200 °C, pero es oxidado por aire a 350 °C desarrollando una película de óxido. La absorción

de hidrógeno a 250 °C y de nitrógeno a 300 °C en forma intersticial afectan grandemente las propiedades mecánicas. En la tabla I,^{32,33} se muestran las propiedades fisicoquímicas del niobio.

TABLA I.
Propiedades del niobio (Nb).

Propiedad	Valor
Nº. atómico.	41
Peso atómico. g/mol	92.906
Vol. atómico, cm ³ /mol.	10.8
Radio atómico, nm.	0.147
Dureza, HV.	80-160
Configuración electrónica.	Kr4d ⁴ 5s ¹
Potencial de ionización, V.	6.77
Estructura cristalina.	bcc
Parámetro de red a 0 °C, nm.	0.33004
Densidad a 0 °C, g/cm ³ .	8.66
Temperatura de fusión, °C.	2468*10
Temperatura de ebullición, °C.	5127
Calor latente de fusión, kJ/mol.	26.8
Calor latente de vap., kJ/mol.	697
Calor de combustión, kJ/mol.	949
Capacidad calorífica, J/(mol·K)	
a 298 °K	24.7
a 1500 °K	29.7
a 3000 °K	33.5
Entropía, J/(mol·K)	
a 298 °K	36.5
a 1500 °K	79.6
a 3000 °K	111.6
Presión de vapor a 2573 °K, mPa.	22
Velocidad de ev. a 2573 °K, µg/(cm ² ·s).	1.9
Conductividad térmica a 298 °C, W/(m·K).	52.3
Coef. de expansión térmica lineal (291-373 °C), por °C.	7.1*E-6
Conductividad eléctrica, %IACS	13.3
Resistividad eléctrica, Ω·cm.	13-16*E-6
Coef. de resistividad térmica, por °C.	3.95*E-3
Potencial de trabajo, eV.	1.18

El estado de oxidación más común del niobio es +5, aunque también puede presentarse en estados de oxidación +4 y +3 en compuestos anhídridos. El niobio reemplaza al tantalio y al titanio en sus compuestos químicos, dificultando la separación de estos elementos. En estado sólido el niobio tiene el mismo radio atómico que el tantalio y esencialmente el mismo radio iónico.

Localización

En la naturaleza el niobio y el tantalio ocurren juntos. El niobio nunca se encuentra en estado libre. Se encuentra en forma de hidróxido, silicato o borato. Suele combinarse con oxígeno y otros metales formando niobatos o tantalatos. En los que el niobio y el tantalio son isomorfos reemplazando uno al otro sin gran cambio en las propiedades físicas, excepto en la densidad.

Los principales minerales de niobio pueden ser divididos en dos grupos:

1. Titanio-niobatos.- consisten de sales ácidas de niobio y titanio, por ejemplo: pirocloro $((\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ti})_2\text{O}_6[\text{F,OH}]$ y/o $(\text{Ba,Ca})_2(\text{Nb,Ti,Ce})_2\text{O}_6[\text{O,OH}]$), loparita, kopita, y otros. El pirocloro ocurre en carbonitas, en Brasil, Canadá, Kenia, Uganda, Nigeria, Zaire, Noruega y Estados Unidos.

2. Tantalio-niobatos.- consisten de sales ácidas de niobio y tantalio, la fórmula general de este grupo es: $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$, los minerales consisten de una mezcla isomórfica de cuatro posibles sales. La columbita y la tantalita se encuentran generalmente finamente diseminadas en rocas graníticas y asociadas con péggmatitas. Las columbitas se encuentra en : Nigeria, Zaire y Malasia.

La columbita frecuentemente esta asociada con depósitos de casiterita (SnO_2). El niobio permanece en la escoria de estaño durante el proceso de reducción de la casiterita.

La ley de estos yacimientos es del orden de 0.2 a 1.0 % en la columbita, inevitablemente acompañada de tantalio y del 2 al 4% en el pirocloro, expresada como Nb_2O_5 .

Explotación

Los principales productores de niobio actualmente son Canada (de columbita, en explotación subterránea), Nigeria (de columbita, con Ta, como subproductos de la explotación de minas de estaño) y Brasil (de pirocloro, explotación a cielo abierto). Brasil en los últimos años ha pasado a ser el mayor productor mundial.

El proceso de extracción y refinación del niobio consiste de una serie consecutiva de operaciones. El pirocloro se muele, se separa por flotación selectiva, se lixivia con sosa cáustica y se calcina obteniéndose un concentrado de alrededor de 60% de Nb_2O_5 , que es la base del comercio internacional. Este concentrado es procesado aluminotérmicamente para obtener ferroniobio, para uso siderúrgico, o para extraer niobio y/o tantalio metálico mediante diversas técnicas o para obtener diversos compuestos de niobio, por ejemplo: carburo de niobio, etc. En la figura 3 se muestra un diagrama de la metalurgia extractiva del niobio.³⁴

El proceso aluminotérmico es el método más directo de obtener el niobio en forma metálica, como ferroniobio (Fe-Nb). Las reacciones de tipo Batch tienen una duración de 2-3 min. a casi 25 min. dependiendo del tamaño del reactor. La mayoría de las impurezas permanecen en la escoria, mientras que los metales fácilmente reducibles se encuentran en el ferroniobio. En la tabla II,³⁴ se muestra la composición típica de un ferroniobio comercial.

Después del enfriamiento del ferroniobio fundido, es separado de la escoria, triturado y cribado para su transporte en tambores heméticos. La recuperación de niobio en el proceso aluminotérmico es de 87-93%.

El ferroniobio también es producido en horno eléctrico. Procedimiento que es esencialmente el mismo. Los reactantes son los usados en el método aluminotérmico. Este proceso permite reducir sustancialmente la cantidad de aluminio utilizada sustituyendolo parcialmente por otros reductores como el ferrosilicio. La recuperación de niobio es mejor que en el proceso aluminotérmico.

TABLA II.

Composición típica de un ferroniobio comercial

Elemento	Nb	Fe	Si	Al	Ti	P	S	C
%	62-67	28-32	1-2.5	0.5-2	0.1-0.4	0.05-0.15	0.05-0.1	

Con cantidades residuales de Ta, Sn, Pb y otros elementos.

Existe una menor demanda, pero significativa, de niobio puro utilizado en la fabricación de superaleaciones. En la tabla III^{34,35} se muestran algunos métodos alternos para la preparación de Nb y sus aleaciones.

Los datos de toxicidad de niobio y sus compuestos estan dispersos en la literatura. La mayoría de los materiales, por ejemplo, concentrados de niobio, ferroniobio, niobio metálico y aleaciones de niobio, son relativamente inertes biológicamente. Algunas sales presentan alta toxicidad. La concentración máxima permisible recomendada en recipientes de agua es 0.01 mg/l.

TABLA III.

Métodos aluminotérmicos para la preparación de Nb y sus aleaciones

Reactivos	Producto
Pirocloro-alumínio	Fe-Nb
Concentrado de Nb ₂ O ₅ -Al	Fe-Nb
Nb ₂ O ₅ -Al	Nb
Niobita-Al-CuO	Nb libre de Ta
Nb ₂ O ₅ -Al-CuO	Nb-Cu

Usos

El niobio a encontrado un amplio uso en los aceros microaleados en su forma de ferroaleación (Fe-Nb). Aproximadamente el 50% del niobio es utilizado en la fabricación de aceros microaleados (reporte de 1980³⁴). Aproximadamente el 30% es utilizado en la fabricación de superaleaciones.

En los aceros microaleaos los contenidos de niobio son bajos, no mayor de 0.1%. Pero en los aceros inoxidables, como su función estabilizadora se refiere a la formación de carburos es usual un mayor contenido de niobio pero sin exceder de 1 a 1.5% de niobio. En la producción de aceros con niobio, el Fe-Nb se agrega al horno eléctrico a través de la escoria reductora unos

20 min. antes de la colada, siendo su grado de rendimiento un 85-90%. También suele ser agregado en la cuchara o en la olla. En el caso de emplear chatarra de niobio, la pérdida por oxidación es considerable y la recuperación alcanza apenas un 50%. La aplicación mas importante de los aceros microaleados con niobio es en la fabricación de ductos para aceite y gas, los cuales operan generalmente a temperaturas abajo de -25 °C. Los aceros microaleados con niobio también tienen gran aplicación en la industria automotriz, construcción de puentes y edificios (aceros sismo-resistentes), construcción de embarcaciones, etc. Donde el costo por unidad de resistencia-peso es particularmente ventajoso.

La adición de niobio a los aceros austeníticos inhibe la corrosión intergranular mediante la formación de carburos con el carbón presente en el acero. Sin la adición de niobio, el cromo precipita como carburo en los límites de grano disminuyendo la concentración de cromo en el área proxima al precipitado reduciendo la resistencia a la corrosión del material. Se requiere diez veces la cantidad de carbón presente de niobio para evitar la precipitación del cromo. El niobio metálico es utilizado para la fabricación de crisoles y recipientes para laboratorio, por su resistencia a la mayoría de los ácidos.

En la metalurgia no ferrosa también tiene aplicaciones. Adiciones de niobio al zirconio mejoran la resistencia mecánica, pero también reduce la resistencia a la corrosión. La aleación

Nb-Zr se utiliza en reactores nucleares por su resistencia a la corrosión por metales líquidos y por su baja absorción de neutrones. El niobio es una adición común en la superaleación de Nb-Co. Las adiciones típicas son de 1-2.5% Nb.

Otros usos del niobio son en tubos de vacío, lámparas de alta presión de sodio, manufactura de catalizadores. El carburo de niobio es utilizado en la fabricación de componentes resistentes a la erosión. Algunas aleaciones de niobio presentan superconductividad,³³ de interés en generación de energía, investigación de fusión, y otras aplicaciones. Un uso menos difundido pero también importante es la fabricación de fundiciones de Fe.^{21,36} Su contenido es variable dependiendo del efecto que se quiere lograr y del tipo de fundición de que se trate.

El niobio como microaleante

La precipitación de niobio en la austenita previene la recristalización durante el laminado en caliente. Ayudando a la formación de ferrita de grano muy fino. Sin embargo parte del niobio permanece en solución sólida incrementando la templabilidad y de esta manera ayuda a la formación de la ferrita de grano fino.¹ Estos dos mecanismos de refinamiento de grano junto con la precipitación de Nb(C,N) en la ferrita, totalizan los efectos de endurecimiento del niobio.

La efectividad del endurecimiento por precipitación de las adiciones de niobio dependen de la solubilidad en la austenita de la fase precipitada y de la dependencia de la solubilidad con la temperatura. Las partículas no disueltas en la austenita no proporcionan endurecimiento por solución sólida en cambio sí refinamiento de grano. La importancia de una estructura con grano fino se muestra en la figura 4a²¹, el refinamiento de grano es uno de los métodos empleados para lograr la resistencia de los aceros microaleados. El niobio retarda la recristalización e inhibe el crecimiento de grano después de la recristalización, figura 4b²¹. El efecto del contenido de niobio y de la temperatura final de laminación y la reducción total sobre el tamaño de grano de la ferrita se muestra en la figura 5²¹. Debe notarse que una temperatura final de laminado baja y una gran deformación promueven el refinamiento de grano, en adición a la producida por el contenido de niobio.

El endurecimiento por precipitación por adiciones de microaleantes esta determinado por la fracción precipitada y por la distribución de tamaños de partícula, figura 6²¹. Se logra un mayor endurecimiento por precipitación cuando los precipitados son coherentes y la fracción precipitada no es tan pequeña.

Nitruros y carburos de niobio

El niobio tiene una fuerte afinidad por el nitrógeno y el carbón en el acero. A temperaturas elevadas el nitrógeno combina con la mayoría de los metales formando nitruros. Los nitruros son de un alto grado de homogeneidad, alta dureza, alto punto de fusión y buena resistencia a la corrosión. La estequiometría no está determinada por la valencia del metal, pero sí por el número de espacios intersticiales entre los átomos del metal.

Los aceros microaleados contienen C y N.²⁸ Cuando el Nb precipita, lo hace en forma de carburos, nitruros o carbonitruros ($Nb(C_x, N_y)$) denominado normalmente como Nb(C,N).²⁹ La mayoría de estos compuestos tienen la estructura cúbica de NaCl.²⁷ El Nb(C,N) muestra una relación clara entre la composición del acero y la composición de los carbonitruros. Una relación N/C grande en el acero da un alto contenido de N en el Nb(C,N). El Nb(C,N) también contiene más nitrógeno si es formado a alta temperatura.²⁹ Los carbonitruros se forman debido a la gran similitud de los carburos y los nitruros, ambos forman solución sólida.

Aparentemente existen tres regiones de fases sólidas simples en el sistema Nb-NbC (figura 7)⁴; solución sólida de C y Nb(bcc), Nb₂C (hex) y NbC (fcc). El rango de composición de Nb₂C es muy limitado, mientras que para el NbC varía de Nb_{0,7}C a

casí NbC. El NbC se quema en aire a temperaturas mayores a 1110 °C y puede ser convertido en nitruro por calentamiento en atmósfera de nitrógeno o amoníaco. En la tabla IV se muestran algunas propiedades de los carburos y nitruros de niobio.³³

TABLA IV.
Propiedades de carburos y nitruros de niobio

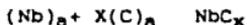
Propiedad	Red Cristalina	Parámetro de red, pm.	densidad g/cm ³	Dureza Mohs	T _f °C	T _v
Nb ₂ C	hcp	a=312.7 c=497.2	7.8		3090	
NbC	fcc	a=447.1	7.788	9+	3600	4300
Nb ₂ N	hcp	a=305.3 c=495.6	8.08		2050	
NbN	fcc	a=438.7	8.47	8+		

El NbN y el NbC presentan una completa solubilidad en estado sólido. El NbN cúbico y el Nb(C,N) son superconductores con alta temperatura de transición (NbN 17.3 K, Nb(C,N) 17.8 K). Los nitruros y nitruros complejos de metales ferrosos y de los metales de transición con alto punto de fusión presentes en el acero y superaleaciones pueden ser aisladas por electrolisis.

La solubilidad de los carburos y carbonitruros de niobio en austenita esta determinada por el efecto de los elementos de aleación presentes en el acero.^{4,27}

El carburo de niobio presente en los aceros microaleados es un compuesto cúbico no estequiométrico, que puede ser representado por NbC_x , donde x varía de 0.75 a 0.98. Los nitruros muestran un amplio rango de estabilidad y solubilidad en austenita.²⁸

Para el sistema Fe-Nb-C el equilibrio entre el carburo de niobio y la austenita se puede representar por:



Los productos de solubilidad para varios precipitados de niobio se muestran en la tabla V y figura 8.^{28,29,37}

Strid y Easterling³⁷ resumieron muchos de los datos de solubilidad para carburos y carbonitruros en acero y aceros microaleados (Nb(C,N), TiC, VC, TiN y VN). Termodinámicamente, la estabilidad de los nitruros decrece en el siguiente orden: ZrN, TiN, (NbN, Al), (VN, BN) y en general, la solubilidad de los nitruros en austenita se incrementa en el mismo orden, figura 9.³⁷

Para un acero microaleado que contiene en equilibrio precipitados de nitruros (por ejemplo después de un tratamiento de normalización a baja temperatura) se puede expresar un factor de desbalance UB ,^{28,38} como:

$$UB = 0.5185 * Al + 0.2917 * Ti + 0.2745 * V + 0.1505 * Nb - N \quad (1)$$

Donde Al, Nb, Ti y V son los contenidos de aleación disponibles para formar nitruros y/o carbonitruros y N representa el

contenido de nitrógeno total. Cuando UB es mayor a cero, parte de los elementos de aleación están en solución sólida, cuando es menor a cero parte del nitrógeno está en solución sólida.

TABLA V.
Productos de solubilidad: $\log K = \log [Nb][C]^x[N]^y = A - B/T$

Precipitado	Ec. de solubilidad
NbC	2.96-7510/T
NbC _{0.97}	3.43-7170/T
NbC _{0.87}	2.81-7020/T
NbC _{0.92} N _{0.08}	2.92-7727/T
NbC _{0.83} N _{0.14}	4.46-9800/T
NbC _{0.24} N _{0.65}	4.09-10400/T
NbN	2.80-8500/T

La solubilidad de Nb(C,N) en austenita puede expresarse por la ecuación^{2,13}:

$$\log [Nb] \left[C + \frac{6}{7} N \right] = 2.26 - 6770/T \quad (2)$$

Donde Nb y N son los porcentajes de niobio y nitrógeno en solución sólida con el acero y T es la temperatura absoluta.

CAPITULO III. EFECTO DEL NITROGENO EN UN ACERO MICROALEADO CON NIOBIO.

Manufactura del acero

El proceso de manufactura del acero estudiado consta de las siguientes operaciones, figura 10:

- 1.- Obtención de arrabio en un alto horno.
- 2.- Conversión del arrabio obtenido en el alto horno en acero, en un convertidor BOF (Basic Oxigen Furnace).
- 3.- Tratamiento por metalurgia en un horno olla. La composición del acero se ajusta en un horno olla de 120 toneladas métricas mediante la adición de ferroaleaciones de los elementos aleantes y microaleantes. Se utiliza una lanza de nitrógeno para agitar y homogeneizar el baño metálico.
- 4.- Una vez terminado el ajuste de la composición del acero se toman muestras directamente del metal fundido para el análisis químico.
- 5.- Solidificación del metal fundido mediante un proceso de colada continua. Durante este proceso se obtiene palanquilla de aproximadamente 15 cm de sección. La

palanquilla es enfriada a temperatura ambiente en aire.

6.- La palanquilla es recalentada a 1150 °C durante 2 horas antes de entrar al tren de laminación donde se obtiene una varilla de aproximadamente 12 mm de sección con una temperatura final de aproximadamente 1000 °C.

ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DEL NITROGENO SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES MECANICAS DE DOS ACEROS MICROALEADOS CON NIOBIO.³⁹

Procedimiento experimental

Dos aceros fabricados por el proceso descrito anteriormente fueron estudiados. Se practicaron los análisis químicos, obteniéndose las composiciones que se presentan en la tabla VI.

T A B L A VI.
Composición química de los aceros

ACERO	C	Mn	Si	P	S	Nb	Al	N
A	0.21	1.41	0.36	0.010	0.20	0.046	0.003	0.0046
B	0.21	1.61	0.34	0.022	0.018	0.046	0.003	0.0073

Se tomaron muestras del centro de una palanquilla y de una de las varillas ya terminadas para el estudio metalográfico. Las muestras fueron desbastadas con lijas desde la número 80 hasta

la número 600. Posteriormente fueron electropulidas y atacadas con una solución de 60 cm³ de ácido perclórico y 940 cm³ de ácido acético. El potencial eléctrico utilizado durante el electropulido y ataque fue de 20-30 Volts.

Este procedimiento revela claramente los carbonitruros cúbicos presentes en el acero, así como otras fases presentes en el material, como la ferrita, la perlita, sulfuros de manganeso y partículas ricas en Al y Si.

Las muestras pulidas y atacadas fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-T200, auxiliado con un instrumento de microanálisis de energía dispersiva de rayos X. Las distribuciones de tamaños de partícula fueron determinadas contando y midiendo mas de 200 partículas por muestra a una amplificación de 5000X.

Las pruebas mecánicas se realizaron en una máquina de tracción INSTRON 1125 utilizando muestras de material como las que se indican en las especificaciones para varillas de refuerzo (Ver las normas ASTM-A615 o ASTM-A706).

Resultados

La contribución de la mayoría de los elementos es similar en ambos aceros por la similitud en composicionens. Sin embargo debe notarse que el acero A tiene un menor contenido de

manganeso, fósforo y nitrógeno que el del acero B.

El manganeso y el silicio son endurecedores del acero por solución sólida.^{2,3} El efecto del Si en ambos aceros es similar dada la composición de los dos aceros, mientras que el contenido de manganeso es un poco mas alto en el acero B y el efecto del manganeso debe ser mayor en este acero. Se sabe que el manganeso tiene también la capacidad de combinarse con el azufre para formar sulfuros de manganeso.

El nitrógeno tiene un efecto nocivo sobre el papel del niobio en las propiedades mecánicas del acero. El nitrógeno reacciona con el niobio para formar a altas temperaturas grandes partículas cúbicas de carbonitruros. Así se reduce el potencial del niobio como refinador de grano y endurecedor por precipitación mediante la formación de precipitados coherentes de carbonitruros de niobio en la matriz ferrítica a bajas temperaturas. Al formar las grandes partículas cúbicas de carbonitruro de niobio, el niobio en solución sólida en el acero se ve reducido así como su capacidad de precipitar en forma coherente durante o después del proceso de laminación.

El alto contenido de nitrógeno en los dos aceros induce la formación de grandes partículas cúbicas mostradas en la figura 11. El microanálisis realizado en estas partículas muestra un pico de niobio así como también el pico de hierro de la matriz, figura 12.

Los datos experimentales obtenidos durante el conteo y medición de los tamaños de partícula fueron procesados para obtener los histogramas. De los histogramas es posible obtener la curva de distribución acumulada como se muestra en la figura 13. Se encontró que la distribución de tamaños (diagonal) de las partículas cúbicas es similar a una distribución lognormal.

La distribución lognormal, en general, es la distribución mas empleada para describir distribuciones de tamaños de partícula y de tamaños de grano.

Si N es la frecuencia de observación del tamaño de partícula d y el número total de observaciones es $\sum N$, la media aritmética esta dada por:

$$M_a = \sum Nd / \sum N$$

La desviación estandar es una medida de la dispersión de las observaciones y esta dada por: $\delta_a = (\sum [N(d - M_a)^2] / \sum N)^{1/2}$

En el caso de la distribución lognormal es usual calcular la media geométrica dada por: $\log M_g = (\sum (N \log d) / \sum N)$

La desviación estandar geométrica esta dada por:

$$\log \delta_g = (\sum [(\log d - \log M_g)^2] / \sum N)^{1/2}$$

Los datos se muestran en la figura 14. La distribución de tamaños de partícula fue normalizada considerando el área cubierta durante la medición. Así que $n(r)dr$, en la figura 14,

representa el número de partículas por unidad de Área con un tamaño entre r y $r+dr$.

La palanquilla de acero B contiene un número mayor de partículas por unidad de Área que el acero A. El tamaño promedio en ambos aceros es esencialmente el mismo, alrededor de 1.3 micras.

El tamaño de grano ASTM de las dos varillas es de aproximadamente de 10. Para la determinación del tamaño de grano se empleó el método de intercepción.

Los resultados de las pruebas mecánicas de las varillas se reportan en la tabla VII. En la tabla se puede observar que la resistencia a la tracción y la ductilidad son esencialmente los mismos para los dos aceros. En el caso del acero B, la tensión de fluencia es un poco mas pequeña, pero, la resistencia a la tensión (UTS) es un poco mas elevada.

T A B L A VII.
Resultados de las pruebas mecánicas.

ACERO	Tensión de fluencia. (MPa)	Resistencia a la tracción. (MPa)	ϵ de elongación a la fractura.
A	473	620	24
B	455	682	23

Dada la composición de los dos aceros y si se considera el efecto de endurecimiento del manganeso por solución sólida, se puede esperar que el acero B muestre propiedades mecánicas superiores a las del acero A. Sin embargo el alto contenido de nitrógeno contribuye a aumentar la población de los grandes precipitados cúbicos de niobio reduciendo el potencial del niobio como formador de precipitados coherentes a bajas temperaturas.

Por lo tanto la ventaja potencial que posee el acero B en las propiedades por el mayor contenido de manganeso sobre el acero A se reduce por el efecto del nitrógeno sobre el niobio durante el proceso de colada continua de la palanquilla. Este efecto se muestra en la figura 15a y 15b.

CAPITULO IV. PRECIPITADOS DE NIOBIO EN UN ACERO MICROALEADO CON ALTO NITROGENO.⁴⁰

El alto contenido de nitrógeno en los aceros microaleados con niobio tiene un efecto nocivo sobre las propiedades mecánicas. El alto contenido de nitrógeno induce la formación de grandes carbonitruros cúbicos a temperaturas superiores a 1300 °C. Estas partículas son muy estables y no son disueltas durante el tratamiento de recocido previo al proceso de laminación.

La avidéz que presenta el niobio por el nitrógeno, reduce la capacidad del niobio de permanecer en solución sólida reduciendo al mismo tiempo su potencial como formador de carburos ó carbonitruros coherentes durante ó después del proceso de laminado, que actúan como refinadores de grano así como también como endurecedores por precipitación.

Procedimiento experimental

El acero B fue fabricado mediante el procedimiento mostrado en la figura 10. Se tomaron muestras del centro de varilla y palanquilla para realizar la caracterización metalográfica. Una varilla fue cortada para obtener muestras para las pruebas mecánicas.

Las muestras fueron desbastadas con lijas del número 80 al 600, posteriormente electropulidas y atacadas en una solución de

940 cm³ de ácido acético y 60 cm³ de ácido perclórico. El potencial utilizado fue de 20-30 Voltios.

Se cortaron de las muestras de varilla discos de 3mm de diámetro y 100 micrones de espesor para observación en un microscópio electrónico de transmisión (TEM). Los discos fueron atacados en una máquina de electropulido de doble chorro marca STRUERS modelo TENUPOP 2, también en esta operación fue utilizada la solución de 940 cm³ de ácido acético y 60 cm³ de ácido perclórico, utilizando un potencial de 20 a 30 Voltios a una temperatura de 20 °C, bajo cero. Las observaciones en el TEM fueron realizadas en un microscopio electrónico JEOL 200-CX operado con 200KeV.

Las pruebas mecánicas se realizaron en una máquina de tracción INSTRON 1125, de acuerdo a las normas y especificaciones para varillas de refuerzo.

Resultados

Los resultados del análisis químicos y pruebas mecánicas pueden verse en la tabla VIII. La estructura de los granos en la palanquilla y en la varilla laminada se muestran en la figura 16. El tamaño de grano en el centro de la palanquilla es de 29 micrones y en la varilla de 9 micrones. En ambos casos se empleó el método de intercepción. La metalografía reveló que en las proximidades de la superficie de la varilla existe una mayor

incidencia de nitruros cúbicos de niobio, figura 17.

Las distribuciones de tamaños en la palanquilla y en la varilla fueron ajustadas como en el capítulo anterior, figura 18.

T A B L A VIII.

Composición química y propiedades mecánicas del acero B

ACERO B	C	Mn	Si	P	S	Nb	Al	N
%	0.21	1.61	0.34	0.022	0.018	0.046	0.003	0.0073

P. M.	Tensión de fluencia. (MPa)	Resistencia a la tracción. (MPa)	% de elongación a la fractura.
ACERO B	455	682	23

El tamaño (diagonal) promedio de los carbonitruros de niobio en la palanquilla es de 1 micra y en la varilla es de 0.85 micras. La pequeña diferencia entre los tamaños de los carbonitruros en la palanquilla y en la varilla puede asociarse a las limitaciones técnicas experimentales de medición empleadas en la determinación de las distribuciones de tamaño. Esta pequeña diferencia confirma la alta estabilidad de los carbonitruros de niobio durante los procesos termomecánicos del acero durante la laminación.

La fracción de volumen (f) ocupada por los carbonitruros de niobio se define como la relación entre el volumen ocupado por las partículas y el volumen total. En una estructura en donde los precipitados están distribuidos al azar en la matriz, f también es igual a la fracción de área ocupada por las partículas observadas en una sección transversal cualquiera observada al azar y también es igual a la fracción de longitud ocupada por las partículas sobre una línea recta trazada al azar sobre la superficie observada.

Si N_V es el número de partículas cúbicas por unidad de volumen entonces por la definición de f se encuentra:

$$f = (0.7071)^3 \bar{d}^3 N_V$$

Donde \bar{d} es el tamaño (diagonal) promedio de las partículas dentro de la unidad de volumen y $(0.7071)^3 \bar{d}^3$ es el volumen promedio de las partículas dentro de la unidad de volumen. El parámetro N_V , sin embargo, no puede ser medido directamente por métodos metalográficos. Una sección transversal pulida de la estructura revela las partículas como una serie de áreas cuadradas y triangulares con diagonales entre 0 y d . Entonces N_S , el número de partículas por unidad de superficie puede ser fácilmente determinado. Esto nos guía a encontrar una relación entre N_V y N_S .

Si se considera una unidad cúbica de la estructura y se toma una superficie paralela a una de las caras. El número de

intersecciones con las partículas (N_g) esta dado por:

$$N_g = N_{vp},$$

donde p es la probabilidad de que el plano intersekte a una partícula colocada aleatoriamente dentro del cubo definido.

Aplicando la igualdad de fracción de volumen y fracción de área:

$$f = N_g \bar{a} = (\text{Area de precipitados/Area total})$$

Donde \bar{a} es el área promedio de las partículas interceptada por un plano al azar.

El área promedio es también: $\bar{a} = (0.7071)^2 d^2,$

este método provee también un mecanismo para calcular el tamaño promedio real de las partículas. El análisis de los datos es tedioso, pero, se pueden realizar simplificaciones.

La densidad de precipitados en la palanquilla y en la varilla es prácticamente la misma, alrededor de 10^9 cubos/m². El tamaño promedio de las densidades de población de las partículas cúbicas persiste después del proceso de laminación, esto confirma el hecho de que las partículas son formadas o disueltas a una temperatura mayor a la temperatura de recocido requerida para iniciar el proceso de laminación.

Es posible estimar la cantidad de niobio que se consume para la formación de los carbonitruros de niobio mediante técnicas metalográficas cuantitativas.⁴¹

El porcentaje en peso de niobio gastado en la formación de los carbonitruros esta dado por:

$$X = 100 * \frac{d_n f_C Nb}{d_S (Nb+N)}$$

Donde d_n y d_S son las densidades de los carbonitruros y del acero respectivamente. Nb y N son las masas atómicas del niobio y del nitrógeno; f_C es la fracción de volumen ocupado por las partículas cuboides de nitruros de niobio, en este caso $f_C=0.00056$.

Usando los datos para la varilla en la ecuación anterior, resulta, $X=0.005$ el cual es un valor menor al reportado para el niobio total en el acero en la tabla VIII. Si consideramos que el error experimental asociado en la determinación de X puede ser del orden del 20%, solo es posible decir que una gran parte del niobio total en el acero B esta formando parte de los grandes carbonitruros de niobio.

Sin embargo hay evidencia de que parte del niobio permanece en solución sólida en la palanquilla, porque pequeños precipitados coherentes fueron formados durante o después del proceso de laminación. Este hecho esta de acuerdo con el resultado obtenido en la ecuación 1, $UB>0$. En la figura 19, se muestra el espectro obtenido de uno de estos precipitados. Las micrografías mostradas en la figura 20 fueron obtenidas durante la observación en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) de la varilla de acero B.

La distancia interplanar fue calculada del patrón de difracción hexagonal de los precipitados de niobio. El valor encontrado 2.54 \AA para la distancia interplanar es muy aproximado a la distancia interplanar reportada para los nitruros de niobio.⁴²

Aparentemente existe una orientación preferencial de los carbonitruros de niobio con respecto a la matriz ferrítica, sugerido por el patrón hexagonal de la figura 20. Del patrón de difracción mostrado es posible decir que los precipitados alinean su dirección [001] con la dirección [011] de la matriz ferrítica.⁴³

CAPITULO V. CINETICA DE DISOLUCION Y/O CRECIMIENTO DE CARBONITRUIROS DE NIOBIO EN UN ACERO MICROALEADO.

La formación de grandes carbonitruros de niobio es un problema durante la fabricación de los aceros microaleados. El niobio se desperdicia en la formación de estos precipitados deprimiendo las propiedades mecánicas del acero microaleado. Si ya se encuentran presentes los grandes carbonitruros de niobio. Un tratamiento térmico de disolución de estos precipitados mediante un tratamiento térmico permitiría recuperar el efecto microaleante del niobio para mejorar las propiedades mecánicas del acero.

Es importante conocer la cinética de disolución y la naturaleza de estos precipitados.

Procedimiento experimental

El acero objeto de este estudio tiene la misma composición reportada en la tabla VIII y su estructura corresponde al estado de una palanquilla de colada continua. Un conjunto de muestras fue obtenido del centro de una palanquilla para realizar tratamientos de disolución a temperaturas de 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 y 1450 °C. El tiempo de permanencia a la temperatura de disolución fue de 30 min. Después del tratamiento de disolución las muestras fueron enfriadas en aceite de temple.

Las muestras fueron preparadas para observación en el

microscopio electrónico de barrido mediante desbaste en lijas del número 80 al 600 y pulidas en alúmina de 1 y 0.3 micras sucesivamente. Las muestras fueron atacadas con nital 2.44. Este proceso revela los precipitados de niobio, así como las fases presentes en la microestructura (ferrita acicular, partículas ricas en aluminio y silicio, sulfuros de manganeso).

Las muestras fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-T200 a una amplitud de 5000X. Se contaron y midieron las partículas localizadas dentro de un área de 0.5 mm² por muestra.

Resultados

Con los datos obtenidos se calcularon las curvas de distribución de tamaños y fracción precipitada para cada temperatura de tratamiento (como se realizó en el capítulo anterior). Para determinar en que cantidad se disuelven y/o crecen los precipitados de niobio en el acero, las distribuciones de tamaño de partícula fueron comparadas con la distribución de tamaños de partícula de la temperatura de 1100 °C.

Las curvas de distribución de tamaño de partículas se muestran en la figura 21. En las temperaturas de 1200 y 1300 °C existe un crecimiento competitivo de las partículas, que se visualiza en la figura 21a. Las partículas de mayor tamaño crecen a expensas de las partículas de menor tamaño, estos

resultados estan de acuerdo con la información encontrada en la literatura.^{4,12,13,27} En las temperaturas de 1350, 1400 y 1450 °C se presenta la disolución de partículas (figura 21b). Para determinar la temperatura de disolución de los precipitados de niobio se grafica la fracción precipitada contra la temperatura de tratamiento, figura 22. En esta gráfica se aprecia que la temperatura de disolución de los precipitados se encuentra alrededor de los 1350 °C, valor un poco mayor a los valores reportados en la literatura.^{4,5,9,45,46,47} De acuerdo a la ecuación 2, la temperatura de disolución de los carbonitruros de niobio es de 1315 °C, valor un poco menor al determinado experimentalmente.

Las velocidades de disolución y/o crecimiento de las partículas son calculadas utilizando la evolución de las distribuciones de tamaño de partícula para las diferentes temperaturas de tratamiento.^{33,34} El método se ilustra en la figura 23. Una distribución de tamaños de partícula evoluciona de $T = T_1$ (fig. 23a) a $T = T_2$ (fig. 23b) . El área bajo la curva de la figura 23a puede es dividida en varios grupos de tamaños de partícula, cinco en el ejemplo. Estos grupos evolucionan a los mostrados en la figura 23b. Los límites de cada área en la figura 23b pueden ser calculados de derecha a izquierda de tal forma que el área de cada grupo sea la misma que la que tienen en la figura 23a. El área que no esta etiquetada en la figura 23a y no aparece en la figura 23b representan las partículas que han sido disueltas en el tiempo t . El

desplazamiento de un límite de un grupo dado es asociado con la disminución de tamaño de partícula, el cual es un promedio del tamaño inicial y final de las partículas. El cálculo es simplificado utilizando las distribuciones de tamaño acumuladas. El desplazamiento de los límites de un grupo es un segmento horizontal que va de una distribución a otra, como se muestra en la figura 23c.

Los resultados de los cálculos de velocidad de disolución y/o crecimiento a partir de las distribuciones de tamaño de partícula se muestran en la gráficas de la figura 24. A mayor temperatura aumenta la velocidad de disolución de los precipitados.

Experimento de verificación

Para tener una mayor seguridad en el conteo y medición de los precipitados en las muestras templadas, las cuales presentan una estructura de ferrita acicular, que dificulta la identificación de los precipitados en la estructura observada, Ver figura 25; se realizó una modificación del tratamiento con el fin de obtener una estructura que permitiera una identificación de los precipitados mas clara. Los precipitados se ven mejor en una estructura de equilibrio ferrita-perlita.

Procedimiento experimental

El nuevo tratamiento difiere en el proceso de enfriamiento de las muestras, consta de los siguientes pasos:

- i) Calentamiento hasta la temperatura de tratamiento de disolución, 1400 °C. Tiempo de permanencia de 1/2 hora.
- ii) Enfriamiento en baño de sales. Una muestra a T=650 °C y otra a T=450 °C. Tiempo de permanencia de 1 hora.
- iii) Enfriamiento a temperatura ambiente en aire.

El ciclo térmico efectuado se muestra en la figura 26, este procedimiento logra una estructura de ferrita-perlita que permite una mejor identificación de los precipitados. Las muestras fueron preparadas para observación en el microscopio electrónico de barrido, fueron desbastadas con lijas desde el número 80 al 600, posteriormente fueron pulidas con alúmina de 1 y 0.3 micras sucesivamente. Las muestras fueron atacadas con nital 2.

Las muestras pulidas y atacadas fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-T200 a una amplitud de 5000X. Se contó y midió nuevamente los precipitados, cubriendo la misma área que la cubierta en las muestras enfriadas en aceite.

Resultados

Con los datos obtenidos, se calcularon las ditribuciones de tamaño y la fracción precipitada siguiendo la metodología ya descrita. Las curvas se muestran en la fig 27.

Los resultados obtenidos para los dos tratamientos son similares a los encontrados para la muestra enfriada en aceite, esto permite asegurar que el conteo y medición para las muestras enfriadas en aceite, con una estructura que dificulta el conteo y medición de los precipitados se realizó adecuadamente a pesar de la estructura.

CONCLUSIONES.

La formación de los grandes carbonitruros de niobio representa un problema potencial en los procesos de fabricación de los aceros microaleados con niobio. La cantidad de carbonitruros presentes en el acero esta relacionado con el contenido de nitrógeno de los aceros.

La formación de los carbonitruros de niobio durante el proceso de colada continua reduce la cantidad de niobio en solución sólida inhibiendo la formación de los precipitados coherentes. En los aceros estudiados se encontró que un exceso de 27 ppm de nitrógeno en el acero B respecto del acero A puede reducir el potencial de endurecimiento del niobio aproximadamente en el equivalente a el efecto de endurecimiento por solución sólida de 0.2% de manganeso.

El alto contenido de nitrógeno en el acero puede reducirse sustituyendo parcialmente el nitrógeno por argón para agitar el baño metálico. La sustitución total del nitrógeno por argón no es recomendable debido a que el nitrógeno es necesario para la formación de los carbonitruros durante o después del laminado.

Las distribuciones de carbonitruros observadas en la palanquilla y en la varilla no muestran gran cambio durante los procesos de recalentamiento previo a la laminación y el trabajado en caliente en la laminación. Esto confirma la alta estabilidad

de los grandes carbonitruros de niobio a temperaturas de recalentamiento previo a la laminación. Donde solo muestran tendencia a crecer los precipitados mas grandes a costa de los precipitados mas pequeños. Parte del niobio permanece en solución sólida permitiendo la formación de los precipitados coherentes durante o después de la laminación, esto fue confirmado por el espectro tomado a uno de esto precipitados coherentes (figura 18) y esta de acuerdo con el resultado de la ecuación 1.

Los grandes carbonitruros de niobio presentes en el acero pueden ser disueltos mediante un tratamiento de disolución a temperaturas superiores a 1350 °C. La temperatura de disolución de los grandes carbonitruros de niobio es influenciada por la composición química del acero y por el tamaño de los precipitados.

El efecto de endurecimiento por precipitación y refinamiento de grano del niobio es abatido por la formación de los grandes carbonitruros de niobio. Es conveniente aprovechar todo el potencial del niobio como refinador de grano y endurecedor por precipitación para mejorar las propiedades del acero. El control riguroso de los procesos de fusión y termomecánicos durante la producción de estos aceros, es la mejor forma de obtener buenos resultados.

APENDICE DE FIGURAS

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

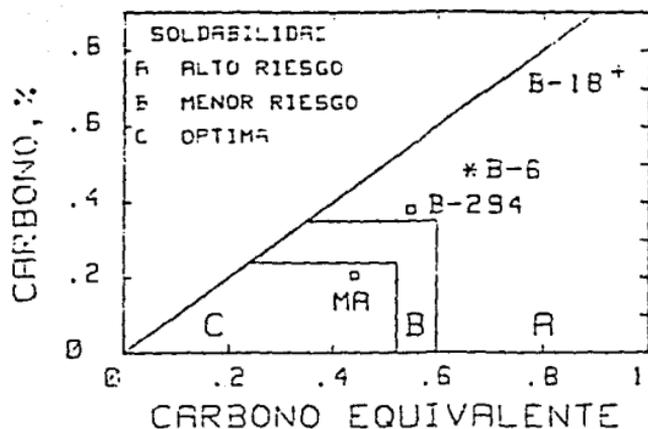


Figura 1. Mapa de carbono-carbono equivalente de los aceros de refuerzo. En la región C se utilizan los aceros de óptima soldabilidad.

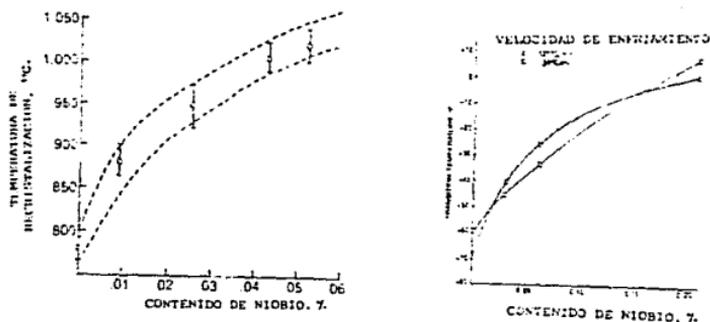


Figura 2. Influencia del contenido de niobio en: a) La temperatura de recristalización de la austenita, determinada en un ensayo de compresión y b) En la temperatura de transición frágil dúctil.

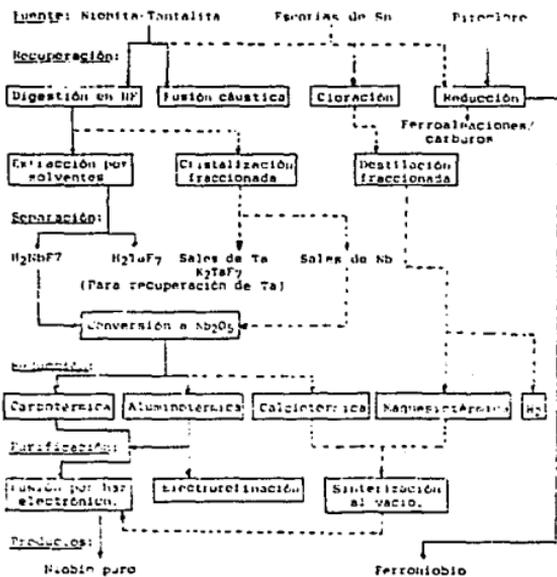


Figura 3. Diagrama de flujo esquemático de la metalurgia extractiva del niobio.

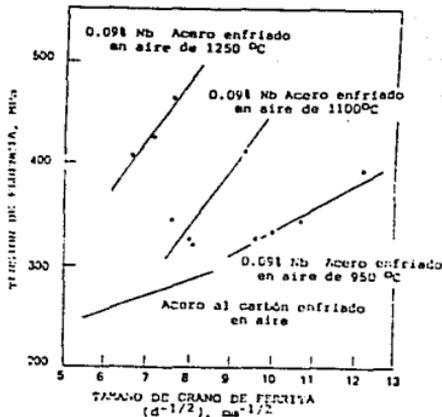
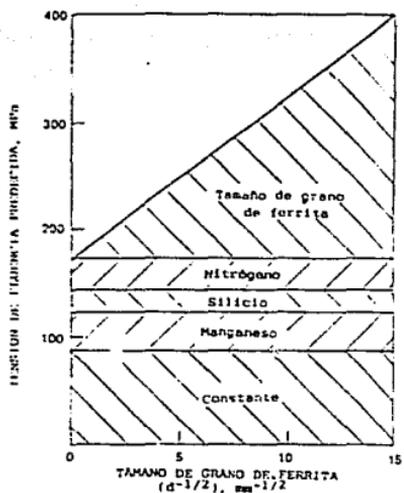
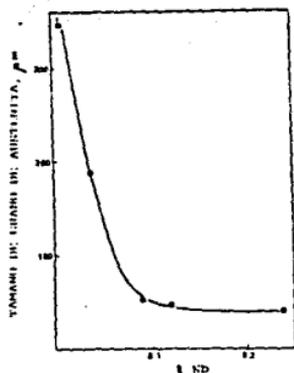
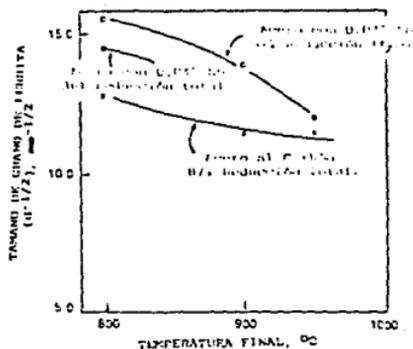


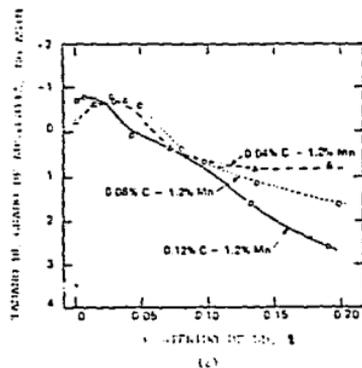
Figura 4. Efecto del tamaño de grano en la resistencia. a) Componentes de la tensión de fluencia predicha para un acero con 1.01 Mn, 0.25% Si y 0.01% N. b) Efecto de la temperatura de austenización sobre la relación entre la resistencia y el tamaño de grano de un acero con 0.1% C, 0.06% Mn, 0.09% Nb. El acero al carbón tiene una composición base similar.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Efecto del contenido de níobio en: a) El tamaño de grano de austenita a 1175°C . b) Combinación de la temperatura final de laminación y la reducción total en el tamaño de grano de la ferrita de un Acero con 0.17% C, 1.6% Mn con y sin 0.04% Nb. c) El tamaño de grano de la austenita de tres aceros recalentados a 1250°C por una hora.

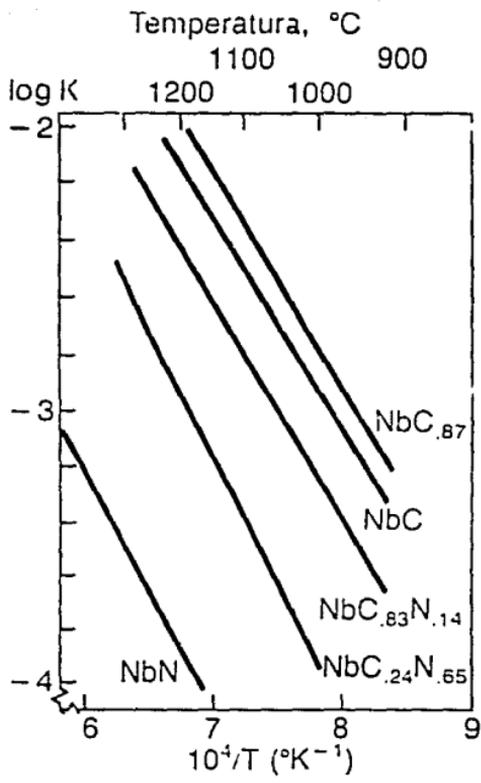


Figura 8. Productos de solubilidad de varios precipitados de Nb en austenita.

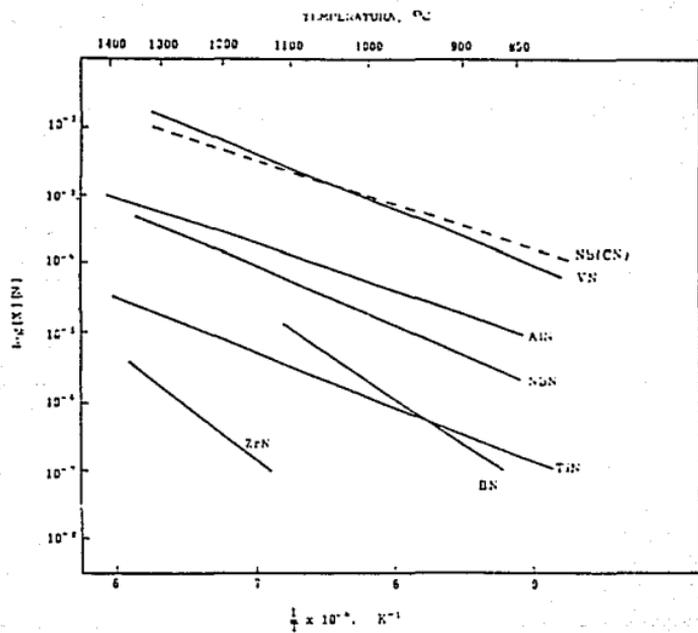


Figura 9. Solubilidad de varios nitruros en Austenita.

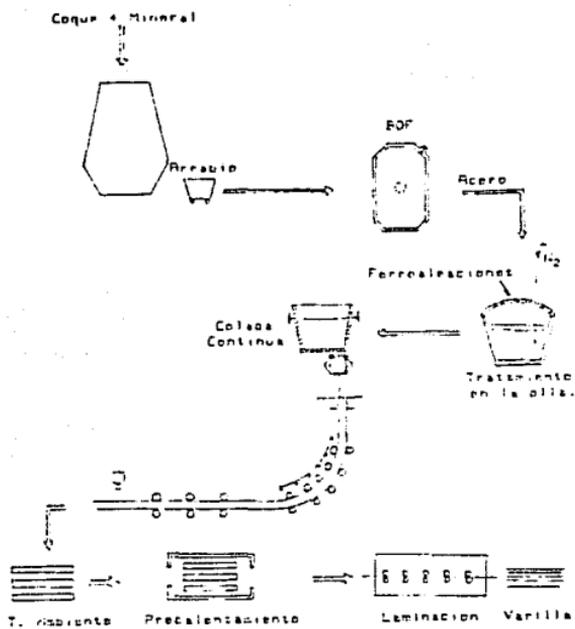


Figura 10. Diagrama esquemático del proceso de fabricación del acero.

ACERO A



ACERO B



Figura 11. Partículas cúbicas de niobio presentes en la matriz de ferrita en los aceros A y B.

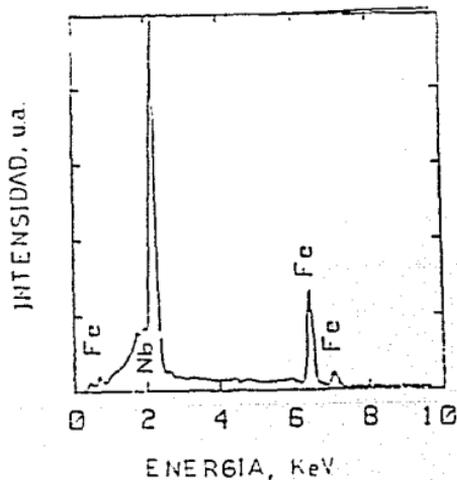


Figura 12. El espectro de energía dispersiva de rayos X de una de las partículas cubicas de niobio en un grano de ferrita de Nb y otros tres picos de la ferrita sobre a la matriz ferritica del acero.

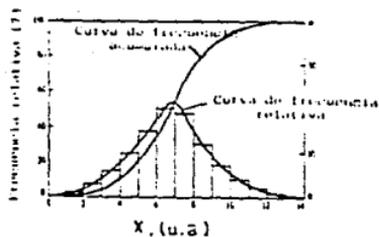


Figura 13. Curvas de frecuencia relativa y frecuencia acumulada.

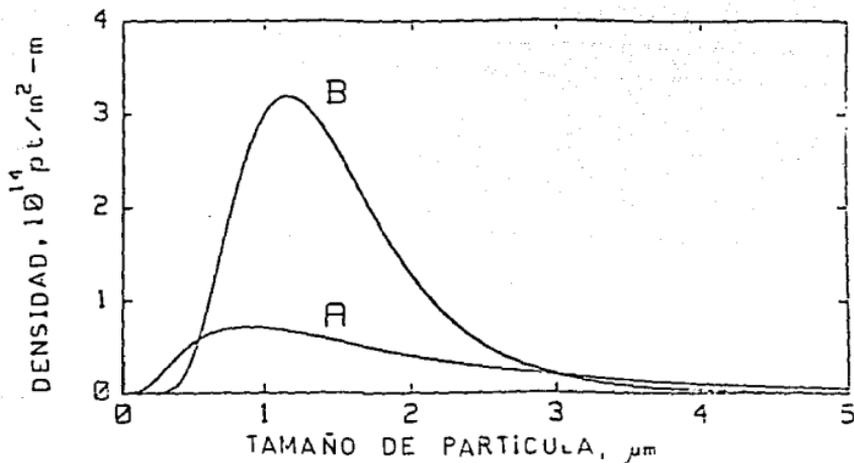


Figura 14. Representación lognormal de las distribuciones de tamaño de partícula en las muestras de palanquilla de los aceros A y B.

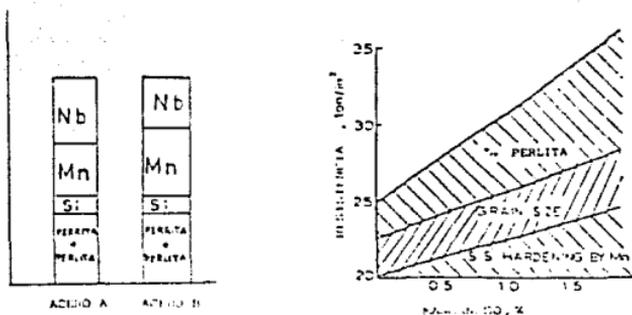
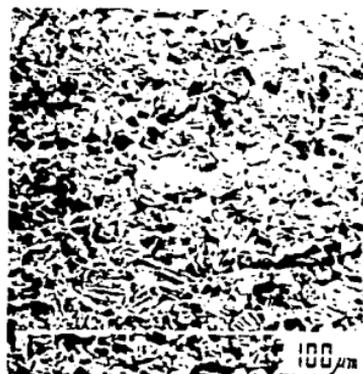


Figura 14. Representación esquemática comparativa de los efectos de endurecimiento de los cremas de aleación en los aceros A y B. Ambos aceros tienen la misma resistencia base de la estructura ferrita-perlita. La contribución del manganeso a la resistencia por solución sólida es mayor en el acero B (B); sin embargo, el alto contenido de níquel en este acero reduce la habilidad de endurecimiento por precipitación del níobio.



a)



b)

Figura 15. Estructura de los granos en la muestra de balancilla a) y en la muestra de varilla. El tamaño de grano en la balancilla es de 29 micrones y en la varilla es de 9 micrones. La línea inferior corresponde a 100 micrones.



Figura 17. En las proximidades a la superficie de la varilla la población de precipitados es mas grande.

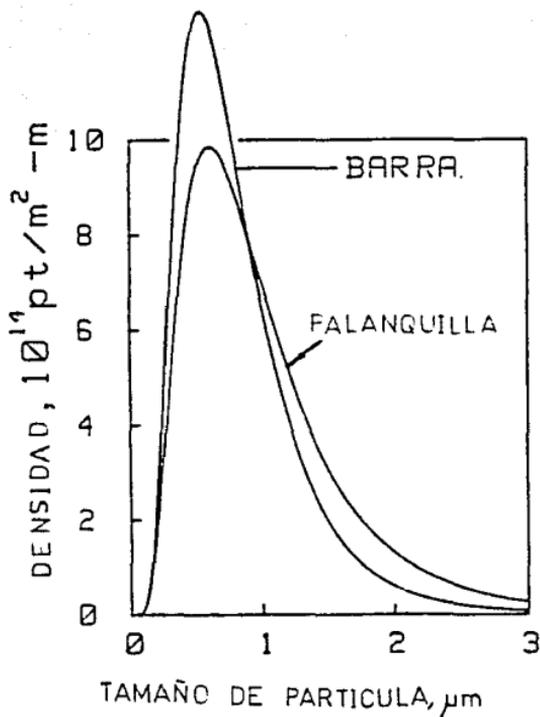


Figura 18 Distribución de tamaño de los carbonitreros de vidrio en la zona de barra y varilla. La alta estabilidad de los carbonitreros de vidrio durante la extracción es apreciable en el poco cambio en la distribución de tamaños de partícula de la varilla respecto a la distribución de tamaños de partícula de la palanquilla.

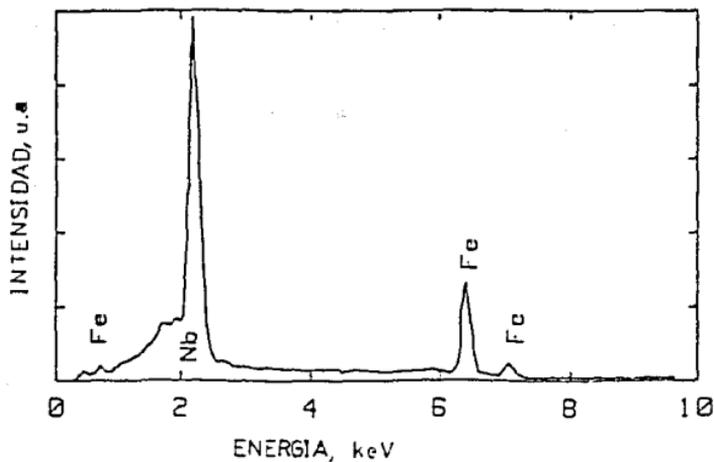


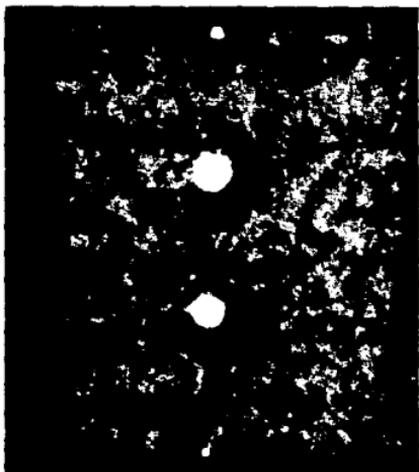
Figura 19. Espectro obtenido durante la observación de los precipitados de niobio en el microscopio electrónico de transmisión. Muestra un pico fuerte de niobio y otros picos de Fe relacionados con la matriz ferrítica del acero.



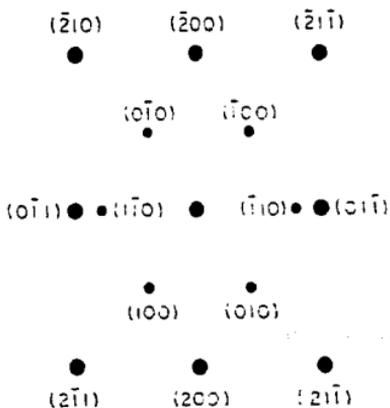
a)



b)



c)



d)

Figura 20. Microgrfias de TEM del interior de un grano de ferrita. a) Imagen en campo claro mostrando los precipitados y dislocaciones. b) Imagen en campo oscuro de los precipitados de estructura hexagonal. c) Patrón de difracción de un área cubierta por muchos precipitados. d) Indexación de los lunares de (c) los lunares mas intensos corresponden a la matriz ferrítica y el arreglo hexagonal corresponde a los precipitados.

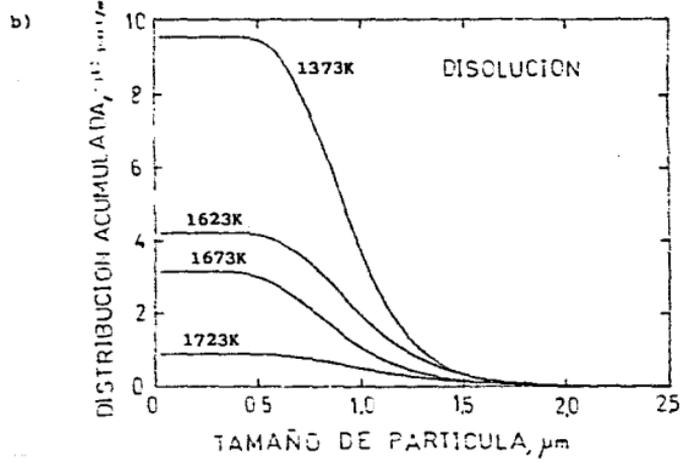
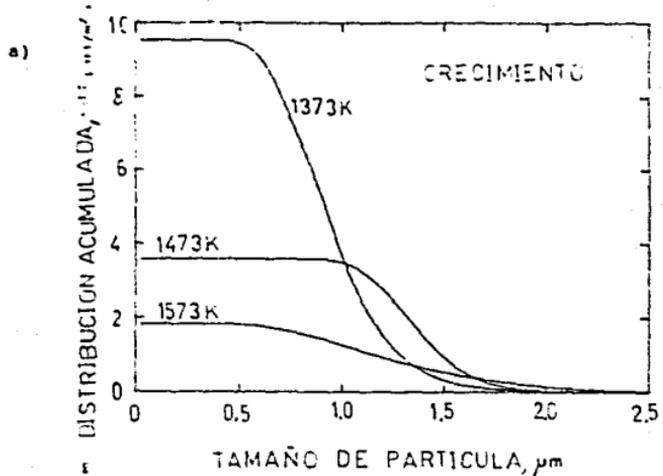


Figura 21. Distribuciones de tamaño de partícula de las muestras 1207188 a 1207193 en momentos de precipitación. a) A temperaturas de 1370, 1470 y 1570 °C se muestra el crecimiento de las partículas más grandes a costa de las más pequeñas. b) A temperaturas de 1650, 1600 y 1450 °C se muestra la disolución de las precipitadas.

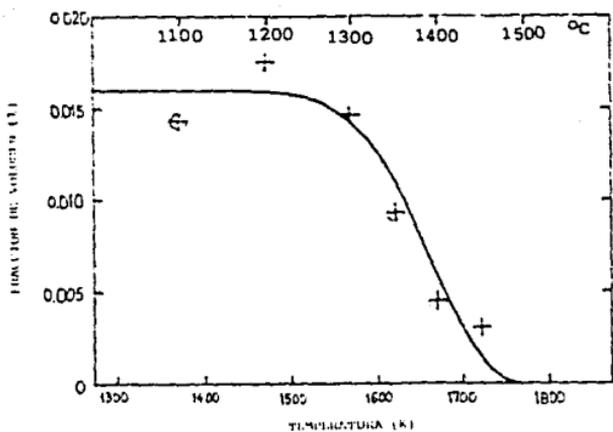


Figura 22. Fracción precipitada vs Temperatura de tratamiento. La temperatura de disolución de los precipitados se encuentra alrededor de los 1350 °C.

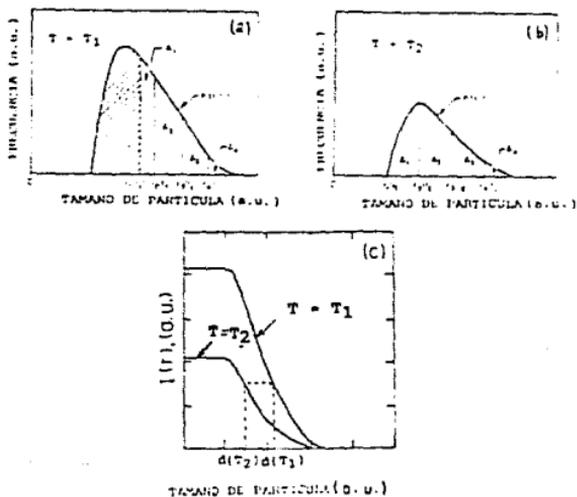
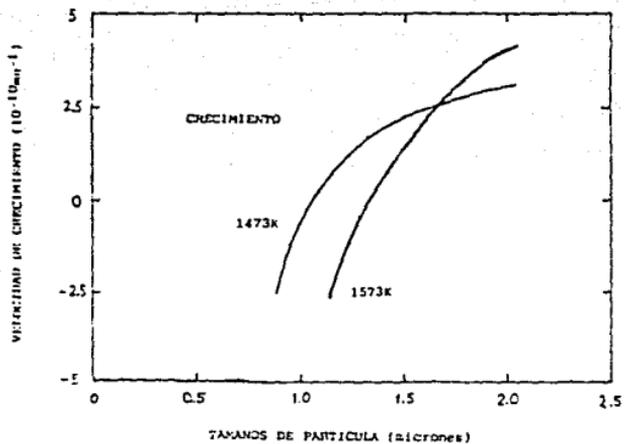
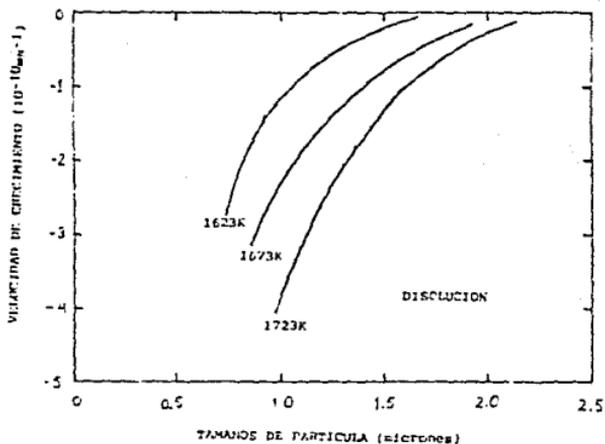


Figura 23. Metodología para calcular las velocidades de disolución de los precipitados como función de la evolución de las distribuciones de tamaño de partícula



a)



b)

Figura 24. Resultados de los cálculos de velocidades de disolución y/o crecimiento de los precipitados. a) Velocidades de crecimiento de los precipitados. b) Velocidades de disolución de los precipitados.



Figura 25. Microestructura del tratamiento de disolución a 1400 °C. La ferrita acicular dificulta el conteo y medición de los precipitados.

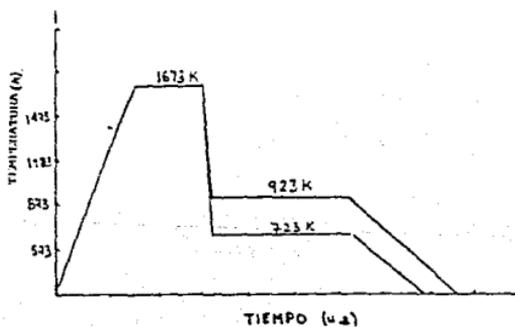


Figura 26. Ciclo térmico del tratamiento de disolución modificado para lograr una estructura más homogénea al ser enfriada a 723 K.

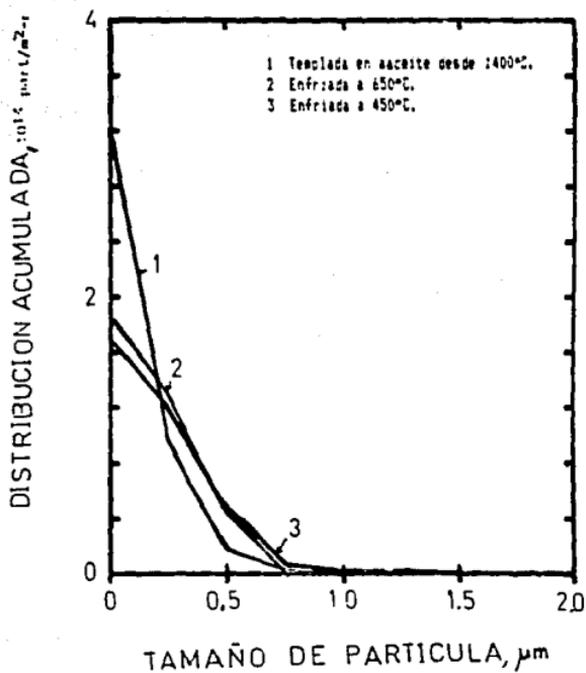


Figura 27. Curvas de distribución acumulada para la muestra de temple desde 1400°C (1) y el tratamiento modificado (2) y (3).

BIBLIOGRAFIA.

- 1) The Evolution of HSLA Steels.
L. F. Porter and P. E. Repas.
Journal of Metals, April 1982, 14-21.
- 2) High-Strength, Low-Alloy Steels - A Decade of Progress.
T. B. Pickering.
Microalloying 75. Union Carbide Corp., New York, 1977, 9-32.
- 3) The History of Microalloyed Steels.
J. H. Woodhead and S. R. Keown.
HSLA steels: Metallurgy and applications. Proceedings of an International Conference on HSLA steels '85. 4-8 Nov. 1985, Beijing, China; 15-28.
- 4) Fundamental Metallurgy of Niobium in Steel.
A. J. De Ardo, J. M. Gray and L. Meyer.
Microalloying 75. Union Carbide Corp., New York, 1977, 685-759.
- 5) Fracture Toughness in Niobium Treated Steels.
Najma Shams.
Journal of Metals, March 1988, 14-17.
- 6) The Role of Grain Size and Ferrite Substructure in Respect to Mechanical Properties of an HSLA Steel.
W. Osterle and Chon-Choon Cho.
Steel Research 57, No. 7, 1986, 340-343.
- 7) AEM in Steel Research.
J. R. Michel, K. A. Taylor and J. G. Speer.
Journal of Metals, March 1988, 8-12.
- 8) Concrete Reinforcing Steel Institute, Update in ASTM Specifications for Reinforcing Bar, Chicago, III, 1, 1980.
- 9) Production an Application of High Strength Concrete Reinforcing Bar. A. Hey, H. Weise and W. G. Wilson.
Microalloying 75. Union Carbide Corp., New York, 1977, 967-987.
- 10) Soldabilidad y Propiedades Mecánicas del Acero de Refuerzo.
J. L. Albarrán, B. F. Campillo, J. A. Juárez, F. Estevez y L. Martínez.
- 11) Microalloyed Forging Steels, A Worldwide Assessment.
B. L. Jones, K. Hika, A. J. De Ardo, C. I. Garcia and H. Luthg. In HSLA Steels. Metallurgy and applications. A.S.M. International, Metals Park Ohio, 73, 875, 1986.
- 12) The Effect of Nitrogen Content on the Evolution of Precipitates and the Processing of Ti-Nb Bearing HSLA Steel Slabs. S. V. Subramanian, S. Shima, et al.

- 13) Controlled Rolling of Niobium-Bearing Mild Steels Using Reduced Slab Reheating Temperatures. T. Hannukainen and V. K. Heikkinen. Scandinavian J. of M. 3 (1974) 158-162.
- 14) On the Fundamentals of HSLA Steels. M. Cohen and S. S. Hansen. Igual que referencia 3).
- 15) Microestructural Development in Mild and Low-Alloy Steel Weld Metals. O. Grong and D. K. Matlock. International Metals Reviews 1988, Vol 31, No. 1, 27-46.
- 16) Aceros de Alta Resistencia y Baja Aleación (ARBA) en SIDERPERU. L. K. Montalvo y A. K. Lau. Rev. Lat. de Siderurgia, No. 188, Dic. 1975, 59-61.
- 17) Comité Euro-International du Béton (CEB). Model Code for Concrete Structures, Roma, Italia, Tercera Edición, 241, 1978.
- 18) The Making, Shaping and Treating of Steel. A.I.S.E. Herbick and Held, U.S.A, 1148-1156, 1985.
- 19) Columbium-Treated Mild-Carbon Steel. Mechanical Engineering, 81, January 1959, 53.
- 20) Development and Control of Anneling Textures in Low-Carbon Steels. W. B. Hutchinson. International Metals Reviews, 1981, Vol. 29, No. 1, 25-41.
- 21) Structure-Property Relationships in High-Strength Microalloyed Steels. T. Gladman, D. Dulleu and I. D. Mc. Ivor. Microalloying 75. Union Carbide Corp., New York, 1977, 32-58.
- 22) Exafs Investigation of Microalloyed Steel. G. P. Huffman, F.E. Huggins & others. Scripta Metallurgica, 1984, Vol. 18, 719-724.
- 23) Quantifying the Effect of Microalloying Elements on Structures During Processing. T. M. Hoogendoorn and M. J. Spanraff. Microalloying 75, Union Carbide Corp., New York, 1977 75-85.
- 24) When to Specify HSLA Steels. Technology. Iron Age, November 25, 1974, 69-76.
- 25) Niobium Bearing Ferrite-Bainite High Strength Hot-Rolled Sheet Steel with Improved Formability. M. Sudo, S. Hashimoto and S. Kambe. ISIJ, 1983.

- 26) The Influence of Rolling Variables on the Strengthening Mechanisms Operating in Niobium Steels. J. Irving and T. N. Banfer. Materials Science and Engineering, 64(1984), 123-134.
- 27) Carbonitride Precipitates in HSLA.
Najma Shams.
Journal of Metals, May 1986, 31-33.
- 28) Solubility of Niobium Carbide and Niobium Carbonitride in Alloyed Austenite and Ferrite. R. C. Sharma, V. K. Lakshamanan and J. S. Kirkaldy. Met. Trans. Vol 15A, March 1984, 545-553.
- 29) In Niobium.
A. J. De Ardo, J. M. Grag and L. Meyer.
Edited by H. Stuart, 648-675, 1984. Warrendale, P.A., Metallurgical Society of AIME.
- 30) Effect of Molybdenum, Niobium and Vanadium on Static Recovery and Recrystallization and on Solute Strengthening in Microalloyed Steels. H. L. Andrade, M. G. Akben and J. J. Jonas.
Metallurgical Transactions A, Vol. 14, October 1983, 1967-1977.
- 31) Austenite Recrystallization and Carbonitride Precipitation in Niobium Microalloyed Steels. J.G. Speer and S.S. Hansen. Met. Transactions A, Vol. 20A, Jan. 1989, 25-38.
- 32) Metals Handbook Desk Edition.
A.S.M. Metals Park Ohio, 1985, 1.46, 4.50-4.53.
- 33) Encyclopedya of Chemical Technology.
Ed. Board U.S.A 1981, 820-848, 871-886.
- 34) Extractive Metallurgy of Nb, Ta and V.
C. K. Gupta.
International Metals Reviews, 1984, Vol. 29, No. 6
- 35) Separation of Niobium from Ferroniobium by Chlorination.
N. Sato and M. Nanjo.
Met. transactions B, Vol. 16B, September 1985, 639-644.
- 36) Rev. Lat. de Siderurgia, No. 188, Dic. 1975, 59-61.
- 37) J. Strid and K. E. Easterling.
Acta Metallurgica, 1985, 33, 2057-2074.
- 38) In Microalloying 1975.
J. Rittinger and A. Feheruari.
Union Carbide Corp., New York, 1977, 593-598

- 39) A Study of the Effect of Nitrogen in two Niobium Microalloyed Steels. J. L. Albarran, B. Campillo, F. Estevez and L. Martinez. Scripta Metallurgica, Vol. 23, No. 7, 1989, 1099-1104.
- 40) Precipitation of Niobium Nitrides in a High Nitrogen HSLA Steel. B. Campillo, J. L. Albarran, F. Estevez, D. López and L. Martinez. Scripta Metallurgica, Vol. 23, No. 8, 1363-1368.
- 41) Quantitative Microscopy. R. H. De Hoff and F. N. Rhines. Mc Graw-Hill, New York, 1968.
- 42) Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys. Joint Committee for Powder Diffraction Standards, Park Lane, Pa, Tarjetas 25-1361, 20-801 y 14-547, 1979.
- 43) Interpretation of Electron Diffraction Patterns. K. W. Andrews, D. J. Dyson and S. R. Keown. Plenum Press, 211, 1971.
- 44) Metals Handbook Ninth Edition Vol. 9. A.S.M. Handbook Committee, Metals Park Ohio, 1988.
- 45) Solubility Product for niobium carbide in austenite. V. K. Lakshmanan and J.S. Kirkaldy. Met. Transactions A, Vol. 15, March 1984, 541-544.
- 46) Precipitation of Nb(CN) during high strain rate compression testing of a 0.07 % Nb-bearing austenite. G. Fitzsimons, K. Tiitto, R. Fix and A. J. DeArdo. Met. Transactions A, Vol. 15A, January 1984, 241-243.
- 47) Precipitation Reactions during the heat treatment of ferritic steels. J. M. Vitek and R. L. Klueh. Met. Transactions A, Vol. 14A, June 1983, 1047-1055.
- 48) Determination of cavity-growth rates from cavity-size distributions. J. H. Schneibell and L. Martinez. Philosophical Magazine A, 1986, Vol. 5A, No. 4, 489-500.
- 49) Creep cavitation type 321 stainless steel. O. R. Arzate and L. Martinez. Materials Science and Engineering A, 101 (1988), 1-6.

Lecturas adicionales

- 50) Second phase dissolution.
Howard B. Aaron and G. R. Kotler.
Metallurgical Transactions Vol. 2, February 1971, 393-408.
- 51) Effect of finish rolling temperature on the structure and properties of directly quenched Nb containing low carbon steel. n. J. Kim, A. J. Yang and G. Thomas.
- 52) The effect of the nitrogen potential on the coarsening kinetics of VN precipitates. O. E. Atasoy.
Metallurgical Transactions A. Vol. 14A, March 1984, 379-384.
- 53) Austenite grain coarsening in microalloyed steels.
L. J. Cuddy and J.C. Raley.
Met. Trans. A, Vol 14A, October 1983, 1989-1995.
- 54) Controlled rolling of steel plate and strip.
T. Tanaka.
International Metals Reviews, 1984 No. 4, 185-212.
- 55) Aluminium nitride in steel.
F. G. Wilson and T. Gladman.
International Materials Reviews, 1988 Vol. 33, No. 5, 221-286.
- 56) Equilibria of Nitride Forming Reactions in Liquid Iron Alloys. Z. Morita, T. Tanaka and T. Yanai.
Met. Transactions B, Vol. 18B, March 1987, 195-202.
- 57) Beitrag zur Charakterisierung der Karbonitride in mikrolegierten Stählen. A. Kern und W. Reif.
Steel Research 57, No. 7, 1986, 331-334.
- 58) Composition of vanadium carbinitride precipitates in microalloyed austenite. J. G. Speer, S. Mehta and S. S. Hansen. Scripta Metallurgica, Vol. 18, No. 11, 1984, 1241-1244.
- 59) Effects of C and Nb contents on strength and toughness of 2.5 % Ni steel. O. Furukimi, Y. Nakano and T. Enami.
ISIJ, Vol. 23, 1983, B-253.
- 60) Producing factors affecting the mechanical properties of extra-low carbon cold-rolled steel sheet containing niobium. S. Satoh, O. Hashimoto, et al.
ISIJ, Vol. 23, 1983.
- 61) Effects of microstructure on fracture toughness of a high-strength low-alloy steel. M. T. Miglin, J. P. Hirth and A. R. Rosenfield.
Met. Transactions A, Vol. 14A, October 1983, 2055-2061.